

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE B_2O_3 USANDO ÁCIDO CARMÍNICO EN MADERA DE *EUCALYPTUS UROPHYLLA* TRATADA POR DIFUSIÓN SIMPLE

*Determination of B_2O_3 content using carminic acid in
wood treated by simple diffusion method*

OSWALDO ERAZO, OSWALDO ENCINAS Y YOLY MOLINA

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales, Laboratorio Nacional de Productos Forestales y Ambientales, Grupo en Conservación de la Madera, GICOM, Mérida, Venezuela, Correo electrónico: erazooswaldo@ula.ve

Recibido diciembre 2015. Aceptado julio 2016

Resumen

Se determinó el porcentaje de óxido bórico en piezas de maderas de *Eucalyptus urophylla* con tres condiciones de humedad, seca, húmeda y estado verde, además, se evaluó tres posiciones de las piezas en el árbol, base, media y ápice. Las probetas fueron sumergidas en una mezcla de ácido bórico y bórax al 5% de concentración y sometidas a proceso de difusión simple. El óxido bórico fue determinado mediante el uso de solución de ácido carmínico. Las mediciones fueron hechas a una longitud de onda de 540 nm con un espectrofotómetro UV-Vis. Se encontró que la posición de las piezas en el árbol no tiene afecto sobre la distribución de los compuestos de boro en la estructura de la madera, sin embargo, la humedad juega un papel fundamental en la movilización del boro, encontrándose que el porcentaje de óxido bórico es mayor desde el estado verde hasta la condición seca.

Palabras clave: difusión simple, *Eucalyptus urophylla*, óxido bórico

Abstract

The percentage of boric oxide in *Eucalyptus urophylla* wood samples with three different moisture contents, dry, wet and green, and three positions of the wooden pieces within the tree, base, middle and apex was studied. A mixture of boric acid and borax at 5% concentration was prepared. The specimens were treated by simple diffusion method. Boric oxide was determined by using carminic acid solution. Measurements were made at a wavelength of 540 nm by a UV-Vis spectrophotometer. Results show that the position of the pieces within the tree have no affect on the distribution of boron compounds into the wood structure, however, moisture contents do play a key role in the mobilization of boron, finding the percentage of oxide boric is greater from the green state to the dry condition.

Key words: simple diffusion, *Eucalyptus urophylla*, boric oxide

1. Introducción

La mezcla de ácido bórico y bórax se caracteriza por ser efectiva contra los organismos destructores de la madera, hongos de pudrición e insectos. Además, no produce riesgos de salud en los seres vivos. Permite que la madera mantenga su apariencia original, es económica y fácil de adquirir (Williams y Mitchoff, 1996). No obstante, su principal desventaja es su alta tasa de lixiviación cuando la madera en servicio está en condiciones de humedad extremas. Por lo tanto, cualquier estructura de madera tratada con boratos no debe permanecer en contacto con el suelo o en lugares donde la humedad sea contante (Vinden, 1990).

Lloyd et al. (2001) reportaron algunos estudios en los cuales los boratos mejoran la resistencia a la lixiviación mediante sistemas de fijación. Los aditivos usados en estos sistemas hacen que las formulaciones de boratos sean adecuadas para uso en exterior sobre el suelo y en algunos casos en contacto con el suelo.

Una alta disponibilidad de humedad en la madera hace que la mayoría de los compuestos a base de boro puedan desplazarse fácilmente dentro de su estructura, durante el tratamiento e incluso después de haber sido tratada la madera. Esta ventaja permite que los boratos sean usados ampliamente en los tratamientos por difusión, especialmente cuando se tratan maderas refractarias (Melo *et al.*, 1992, Tamblyn, 1985).

El proceso de difusión es un tratamiento simple y económico. Básicamente ocurre cuando los boratos disueltos alcanzan mayor concentración que la del agua de la madera. Estas diferencias de concentración tienden a igualarse dentro de la madera (Thompson, 1991), sin la acción de fuerza externa, como sucede en los tratamientos de célula llena y vacía (Williams, 1996).

El uso de espectrofotómetro para la determinación del boro con ácido carmínico es un técnica ampliamente utilizada para la determinación colorimétrica del boro debido a alta sensibilidad, bajo blanco reactivo, entre otras (Chen et al., 1991).

En este trabajo se utilizó ácido carmínico para determinar la concentración del boro en la forma de óxido bórico en la madera de *E. urophylla* con tres diferentes contenidos de humedad y posiciones de las piezas en el árbol, mediante el uso de espectrofotómetro UV-Vis.

2. Materiales y Métodos

2.1. Procedencia y características de las maderas ensayadas

Se utilizó madera de *Eucalyptus urophylla* proveniente de plantaciones del año 2000 de la Finca DEFORSA, Desarrollos Forestales San Carlos II, S.A, San Carlos, estado Cojedes.

Se obtuvieron tres árboles, los cuales se seccionaron a tres diferentes posiciones, identificadas como base (B), media (M) y ápice (A). De cada sección se extrajeron probetas de 25 mm x 25 mm x 100 mm. Las probetas utilizadas estaban libre de corteza, ataques de hongos e insectos, nudos y otros defectos. Además, se codificaron y conformaron en tres grupos de piezas según el contenido de humedad (Cuadro 1).

Maderas.

Cuadro 1. Contenido de humedad de maderas

	Contenido humedad
Grupo 1	22-26% (Seca)
Grupo 2	32-35% (Húmeda)
Grupo 3	> 35% (Verde)

Los grupos de piezas 1 y 2 fueron colocadas en un cuarto de acondicionamiento con temperatura y humedad relativa controlada, para alcanzar y mantener los contenidos de humedad establecidos. Con el contenido de humedad promedio obtenido se procedió a calcular el peso seco al horno de la muestra. Este valor y el CH deseado permiten obtener el peso verde requerido a través de pesadas sucesivas, así de esta forma, se obtuvieron los contenidos humedad fijados para el primer y segundo grupo.

2.2 Tratamiento de la madera por difusión simple

La mezcla de ácido bórico (H_3BO_3) y tetraborato sódico pentahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) fue preparada al 5 % p/p de concentración, proporción 4:6 respectivamente, para obtener 0,84 % de ácido bórico equivalente (ABE). Las muestras fueron tratadas por difusión simple, sumergiendo primero las piezas en la solución durante 48 horas, luego fueron envueltas en bolsas de polietileno, selladas y almacenadas por siete días con el fin de lograr la mayor difusión y movilización de los compuestos de boro en la madera.

2.3 Determinación del contenido de B_2O_3 en las piezas tratadas mediante un espectrofotómetro UV-Vis

El porcentaje de óxido bórico (B_2O_3) se determinó para las tres posiciones en el árbol y los diferentes contenidos de humedad según la metodología establecida en la norma AWPA A2-05, método 16 (AWPA, 2005b). Se usó ácido carmínico ($C_{22}H_{20}O_{13}$), en lugar de azometina-H, tal como la utilizó Mitsuhashi *et al.* (2007) y Kartal y Green III (2002). Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis mini 1240 Shimadzu, con rango de longitud de onda (λ) de 1100 nm a 190 nm.

Oswaldo Erazo *et al.*

Las piezas de madera tratadas fueron seccionadas en sentido transversal obteniéndose una porción entre el 20 % y 50 % de la longitud de la muestra. Luego, esta porción de madera fue llevada a estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$. y molida hasta obtener 2 gramos de partículas de maderas tamizadas en un cilindro de malla de 30 mesh.

Para el análisis colorimétrico se prepararon una solución stock a 100 ppm de boro y estándares de 1 a 11 ppm con intervalos de 3. La solución de ácido carmínico se obtuvo diluyendo el mismo en ácido sulfúrico al 95-97 %.

Las soluciones fueron transferidas a una celda de espectroscopia UV/Vis Perkin Elmer™ para medir la absorbancia mediante el espectrofotómetro UV-Vis mini 1240. La λ utilizada fue de 540 nm, obtenida de la lectura del barrido espectral de la muestra analizada. Aunque la norma establece una λ de 585 nm, el equipo no pudo realizar la lectura debido a la alta concentración de la solución, razón por la cual, se debió diluir la concentración de la solución de ácido carmínico.

Las ppm de boro de las soluciones obtenidas de las probetas tratadas se determinaron a partir de la gráfica curva patrón o estándar. Luego, con este valor se determinó el porcentaje de óxido bórico mediante la ecuación 1:

$$\% \text{ Óxido Bórico (B}_2\text{O}_3) = ((\text{ppm boro})(0,0805))/(\text{gramos de muestra}) \text{ Ec. 1}$$

2.4 Análisis estadístico

Los datos fueron trabajados bajo el programa estadístico Statistical Package for Social Sciences (SPSS para Windows). Se aplicó un test de diferencia de medias (DHS de Tukey). Los análisis de varianza (ANOVA) se realizaron para encontrar las posibles diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre las medias del porcentaje de óxido bórico según los contenidos de humedad de las piezas y las posiciones en el árbol.

3. Resultados y Discusión

Los resultados son expresados como porcentaje de óxido bórico, los mismos fueron determinados para los tres contenidos de humedad ensayados y posición de la muestra en el árbol.

Para realizar las determinaciones de este porcentaje en la madera tratada de *Eucalyptus urophylla*, previamente se realizó una curva patrón con los estándares (1-11 ppm) de la solución de ácido bórico grado reactivo.

En la Figura 1 se muestra la línea de regresión lineal y el coeficiente de determinación

($R^2=0,977$), los cuales fueron obtenidos de la concentración contra la absorbancia.

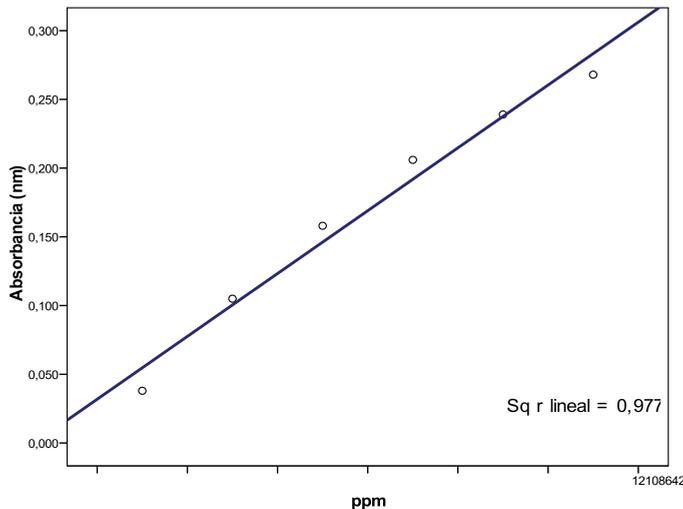


Figura 1. Recta de regresión de la solución de ácido bórico (estándar)

De esta manera, de la recta que relaciona la absorbancia con la concentración se obtiene la Ecuación 2 de regresión lineal:

$$y = 0,023 x + 0,032 \quad \text{Ec. 2}$$

Donde y representa la absorbancia de la muestra evaluada, x es la concentración de la solución (muestra de madera tratada) que se desea conocer. La Ecuación 2 se puede representar de la siguiente manera:

$$\text{Concentración (ppm)} = (\text{absorbancia}/0,023) - 0,032 \quad \text{Ec. 3}$$

Posteriormente, se determinó el porcentaje óxido bórico mediante la Ec. 1.

3.1. Porcentaje de B_2O_3 según el contenido de humedad y la posición de la probeta en el árbol

En el Cuadro 2 se presentan los estadísticos descriptivos obtenidos para la posición y contenido de humedad. Estos valores (B_2O_3 %) están dentro del rango reportado en la norma AWWA 02-05 (2005) usando azometina-H.

Para la posición se concluye que en la parte basal los resultados fueron menores (0,182%), en contraste con el ápice (0,222 %) y la parte media con 0,216 %. Al

observar los resultados para los diferentes contenidos de humedad, se tiene que las condiciones seca y húmeda presentan un comportamiento relativamente similar (0,156 % y 0,166 % respectivamente); sin embargo, como se esperaría, en la condición verde el resultado es considerablemente superior (0,245 %), dado que la presencia del agua libre es necesaria para incrementar la difusión (Cabrera y Morrell, 2009). Obsérvese en la Figura 2 como se distribuyen estos valores.

Cuadro 2. Porcentaje de B₂O₃ para los tres CH y posición de la madera

Posición	Contenido Humedad	Media (%)	Desv. tít.	N
Base	Seca	0,129	0,047	9
	Húmeda	0,142	0,091	9
	Verde	0,221	0,118	9
	Total	0,182	0,107	27
Media	Seca	0,141	0,055	9
	Húmeda	0,221	0,106	9
	Verde	0,247	0,102	9
	Total	0,216	0,102	27
Ápice	Seca	0,229	0,133	9
	Húmeda	0,106	0,059	9
	Verde	0,263	0,093	9
	Total	0,222	0,115	27
Total	Seca	0,166	0,095	
	Húmeda	0,156	0,098	
	Verde	0,245	0,105	

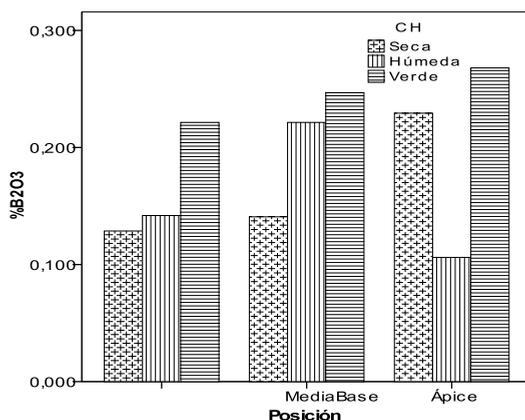


Figura 2. Porcentaje de B₂O₃ en la madera de *E. urophylla*

Los mayores valores de B₂O₃ en la condición verde se debe a la alta movilidad de los compuestos de boro a través de la estructura de la madera, especialmente cuando esta presenta altos contenidos de humedad. Efectivamente, el proceso de difusión permite mayor movilización de la sustancia preservante, aunado a la gran facilidad que tiene el boro de desplazarse en medio líquidos. Esto indica que un tratamiento por difusión

mejora la presencia del producto en la madera. Por lo tanto, el tratamiento de difusión puede ser aplicado para estructuras de interiores, ya que presenta resultados que dan una satisfactoria protección a la madera.

Por otra parte, una alta retención de boro no implica que el mismo se haya desplazado a mayor profundidad en la madera; indudablemente una buena protección de la madera está relacionada con altas retenciones, sin embargo es importante conocer sobre la reacción química cuando el boro entra en contacto con los componentes de la madera para ejercer su acción sobre los insectos y hongos. De este modo, determinar la presencia en el boro en la madera es fundamental para garantizar una protección adecuada. El método espectrofotométrico es práctico para la determinación del boro en la madera y es la técnica usada más común en laboratorio (Khadiran et al. 2013).

3.2. Análisis de varianza para el porcentaje B_2O_3 en *Eucalyptus urophylla*

Al aplicar el modelo factorial de análisis de varianza (Cuadro 3) a los valores obtenidos se consiguió que el factor Posición no presentó diferencias significativas $Sig.= 0,082 > 0,05$, sin embargo, este comportamiento no corresponde para las diferentes humedades evaluadas, las cuales resultaron ser altamente significativas ($Sig.= 0,000 < 0,05$).

Cuadro 3. Pruebas de los efectos inter-sujetos para el porcentaje de B_2O_3

Fuente	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.
M. corregido	0,806(a)	26	0,031	4,936	0,000
Intersección	3,588	1	3,588	571,470	0,000
CH	0,207	2	0,103	16,444	0,000
Posición	0,032	2	0,016	2,571	0,082
CH * Posición	0,103	4	0,026	4,100	0,004
Error	0,565	90	0,006		

Al realizar la prueba de comparación de medias de Tukey las posiciones fueron agrupadas en un solo subconjunto, mientras que para los diferentes contenidos de humedad se originaron dos subconjuntos, uno formado por las condiciones seca y húmeda y el otro para la condición de humedad verde. Sin embargo, es importante resaltar que aunque en la condición seca la madera presentaba menor humedad, sigue existiendo el movimiento del boro en la madera.

4. Conclusiones

Los valores de boro en las piezas de madera tratadas en las tres posiciones indican que la ubicación de la pieza en el árbol no afecta la movilidad de estos compuestos en la

estructura de la madera. No obstante, cuando las piezas de madera se someten a un tratamiento por difusión, la humedad de ésta ejercerá un efecto sobre el desplazamiento del boro en la madera. A mayor humedad, efectivamente, mayor será la profundidad alcanzada por el compuesto químico. Esto garantiza una mayor protección de la madera.

6. Referencias bibliográficas

- AMERICAN WOOD-PRESERVERS' ASSOCIATION (AWPA). 2005. Standard methods for analysis of waterborne preservatives and fire-retardant formulations. Standard A2-05. Method 16. Determination of boron in treated wood using azomethine-H or carminic acid. In: AWPA Book of Standards. Selma, Alabama.
- CABRERA, Y., Y MORRELL, J. J. 2009. Effect of wood moisture content and rod dosage on boron or fluoride movement through Douglas-fir heartwood. *Forest products Journal* 59(4):93-96.
- CHEN, J. S., LIN, H. M., YANG, M. H. 1991. Spectrophotometric determination of trace and ultratrace levels of boron in silicon and chlorosilane samples. *Fresenius J Anal Chem.* 340:357-362.
- KARTAL, N. y GREEN III, F. 2002. Development and application of colorimetric microassay for determining boron-containing compounds. *Forest Products Journal* 52(6):75-79.
- KHADIRAN, T., SALAMAH, S., NASIR, M. M., SALMIAH, U., MILLEANA S. S., MUTALIB, N. A. 2013. Determination of Boron Content in Treated Wood Using an Azomethine-H Spectrophotometric. *Eurasian J Anal Chem* 8(1): 1-9.
- LLOY, D. J., FOGEL, J. L., y VIZEL, A. 2001. The Use of Zirconium as an Inert Fixative for Borates in Preservation. The International Research Group on Wood Preservation. Document IRG/WP 01-30256.
- MELO, R., CESPEDES, J. y ZAROR, C. 1992. Diffusion of boron salts in heartwood specimens of Chilean-grown *Eucalyptus globulus*. *Wood Protection* 2(1): 9-14.
- MITSUHASHI, J., LOVE, C., FREITAG, C. y MORRELL, J. 2007. Migration of boron from Douglas-fir lumber subjected to simulated rainfall. *Forest Products Journal* 57(12): 52-57.
- TAMBLYN, N. 1985. Treatment of wood by diffusion, In: "Preservation of Timber in the Tropics", Ed. W.P.K. Findlay, Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk, Whitechurch, England. Chapter 6. 121p.
- THOMPSON, R. 1991. *The Chemistry of Wood Preservation*. Royal Society of Chemistry, Science Park, Cambridge 315 p.
- VINDEN, P. 1990. Diffusion treatment adaptations for small volume treaters. In: Proceedings, 1st international conference on wood protection with diffusible preservatives. Madison, WI: Forest Products Society: 80-86 pp.
- WILLIAMS, L. y MITCHOFF, M. 1990. In: 'First International Conference on Wood protection Diffusible Preservatives', Proceedings 47355. Forest Product Res. Soc. Madison, WI. USA. 136 p.
- WILLIAMS, L. 1996. Borate wood-protection compounds: A review of research and commercial use. *APT Bulletin* 27(4): 46-51.